

⑤

Int. Cl. 2:

**C 07 F 7/02**

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 28 12 402 A 1**

⑪

# **Offenlegungsschrift**

**28 12 402**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 12 402.9-42

⑬

Anmeldetag:

21. 3. 78

⑭

Offenlegungstag:

29. 3. 79

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒ ㉓

26. 9. 77 V.St.v.Amerika 836451

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Silylalkylestern von phosphorhaltigen Verbindungen

⑦①

Anmelder:

Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing.; Maas, I., Dipl.-Chem. Dr.;  
Meinig, K.-H., Dipl.-Phys.; Lemke, J.-M., Dipl.-Ing.;  
Spott, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin,  
8000 München u. 8900 Augsburg

⑦②

Erfinder:

Plueddemann, Edwin Paul, Midland, Mich. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

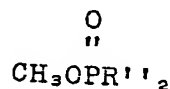
**DE 28 12 402 A 1**

2812402

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Silylalkylestern von phosphorhaltigen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß

- (I) (A) Silane der allgemeinen Formel  $R_3SiR'X$  (i) oder Siloxane der allgemeinen Formel  $Me_3SiO(Me_2SiO)_n$  -  $(XR'MeSiO)_mSiMe_3$  (ii) oder Oligomere der allgemeinen Formel  $(XR'Me_2Si)_2O(Me_2SiO)_n$  (iii) mit (B), Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel



bei einer Temperatur von 100 bis 300 °C in Gegenwart von Aminen oder Phosphinen, die zur Bildung von Oniumverbindungen mit den Reaktionsteilnehmern fähig sind, während einer Zeit, die zur Entfernung des gesamten als Nebenprodukt gebildeten organischen Halogenids ausreicht, in Berührung gebracht und umgesetzt,

- (II) das erhaltene Reaktionsgemisch vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zur Entfernung unerwünschter niedrig siedender Stoffe unterworfen und  
(III) danach der Silylalkylester einer Säure des Phosphors gewonnen wird,

wobei die einzelnen Symbole die folgende Bedeutung haben

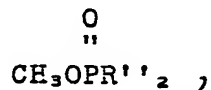
909813/0649

ORIGINAL INSPECTED

- R eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine Alkoxy-  
gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine  
Gruppe der Formel R'X oder eine Siloxygruppe,
- X Chlor, Brom oder Iod,
- m eine positive ganze Zahl,
- n 0 oder eine positive ganze Zahl,
- Me eine Methylgruppe,
- R' eine zweiwertige Alkyl- oder Aralkylgruppe,
- R'' eine Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Halogenbenzyl-  
gruppe oder die Gruppe -OR''', worin R''' für  
eine Methyl- oder Phenylgruppe steht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß Verbindungen verwendet werden,  
in deren Formel  $R\text{CH}_3\text{O}$ , X Chlor oder Brom und R' eine Alkylen-  
gruppe bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß eine Phosphorverbindung der  
Formel



worin R'' für eine Phenoxy- oder  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe steht, verwendet  
wird.

PFENNING-MAAS  
MEINIG-LEMKE-SPOTT  
SCHLEISSHEIMERSTR. 299  
8000 MÜNCHEN 40

DC 2188

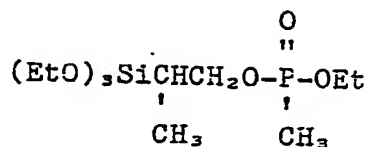
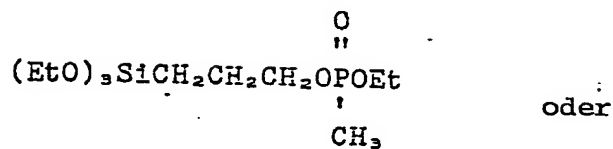
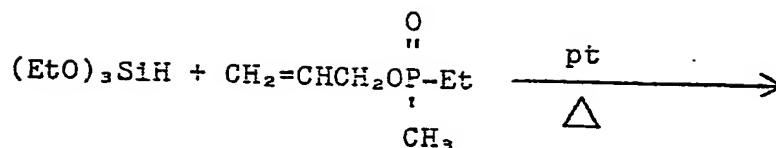
Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, V. St. A.

Verfahren zur Herstellung von Silylalkylestern  
von phosphorhaltigen Verbindungen

Silylalkylester von phosphorhaltigen Verbindungen sind bekannt. Viele derartige Verbindungen und ihre Herstellung sind in der chemischen Literatur beschrieben.

Die bekannten Herstellungsverfahren genügen den Anforderungen, die an in technischem Maßstab durchzuführende Verfahren gestellt werden müssen, nicht, weil sie im allgemeinen zu niedrigen Ausbeuten führen und ihr Energieverbrauch unwirtschaftlich hoch ist.

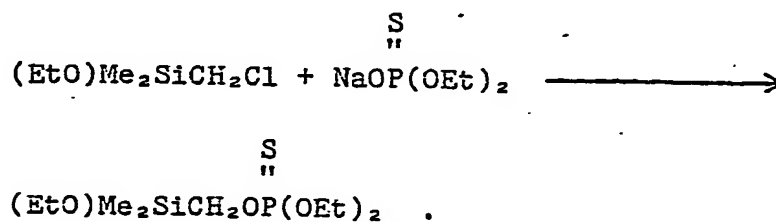
Ein derartiges bekanntes Verfahren zur Herstellung solcher Ester bedient sich der Addition von  $(C_2H_5O)_3SiH$  an ungesättigte Phosphate, z.B.



("Et" steht für den Ethylrest).

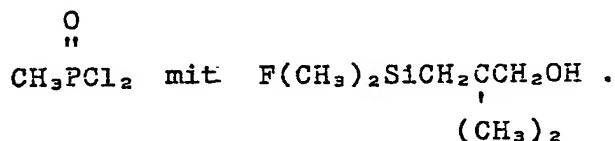
Dies ist von E. F. Petukhova et al. (Zh. Obsch. Khim., 1970, 40(3); 606 CA 73 25569, 1970) berichtet, und die besten Ausbeuten lagen bei 47,4 %.

Die bekannte Umsetzung von Chlormethylsilanen mit Natriumdiethylthiophosphat führt zu Thiophosphatestern nach folgender Reaktionsgleichung



Auch hierbei sind die Ausbeuten niedrig, und außerdem muß das feste NaCl entfernt werden. F. Feher und A. Blumke, Ber. 90 Nr. 9 S. 1934 (1957).

Hewins et al. (C.A. 71, 102318t) haben die Herstellung von Silylphosphorestern bei der Umsetzung von



beschrieben.

In US-PS 2 612 514 ist die Herstellung von höheren organischen Estern von verhältnismäßig starken Säuren unter Verwendung von Aminkatalysatoren beschrieben. Bei derartigen Reaktionen werden keine Siliciumverbindungen verwendet, und die Ausbeuten sind gering.

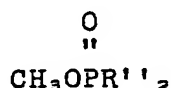
Aufgrund der Tatsache, daß nicht zu erwarten war, daß ein Halogenalkylsilan mit dem phosphorhaltigen Methylester mit ausreichender Geschwindigkeit und ohne nachteiligen Einfluß auf die labilen, an Silicium gebundenen Gruppen reagieren würde, konnte die erwähnte Patentschrift für die vorliegende Erfindung nichts beitragen. Es wird angenommen, daß das Siliciumatom des Halogenalkyl- oder Halogenarylsilans das Halogenatom aktiviert und dadurch eine raschere Reaktion hervorruft.

Es wurde gefunden, daß Silylalkylester von phosphorhaltigen Säuren rasch und in höheren Ausbeuten hergestellt werden können, als dies bisher möglich war.

Die Erfindung beruht darauf, daß sich gezeigt hat, daß Silylalkylester von phosphorhaltigen Säuren aus einer Vielzahl von Siliciumverbindungen und den Methylestern von phosphorhaltigen Säuren unter Verwendung von Aminen und Phosphinen als Katalysatoren hergestellt werden können, die zur Bildung von Oniumverbindungen mit den Reaktionsteilnehmern fähig sind.

Eine solche Art der Herstellung führt zu höheren Ausbeuten an Silylalkylestern von phosphorhaltigen Säuren.

Ganz allgemein besteht die Erfindung darin, daß (I) Silane der allgemeinen Formel (i)  $R_3SiR'X$  oder Siloxane der allgemeinen Formel (ii)  $Me_3SiO(Me_2SiO)_n(XR'MeSiO)_mSiMe_3$  oder (iii) Oligomere der allgemeinen Formel  $(XR'Me_2Si)_2O(Me_2SiO)_n$  mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel



bei einer Temperatur im Bereich von 100-300°C in Gegenwart von Aminen oder Phosphinen, die zur Bildung von Oniumverbindungen mit den Reaktionsteilnehmern fähig sind, während einer Zeit in Berührung gebracht und umgesetzt werden, die zur Entfernung aller als Nebenprodukte gebildeten organischen Halogenide genügt, dann (II) das gebildete Reaktionsgemisch vermindertem Druck und erhöhter Temperatur zur Entfernung unerwünschter niedrig siedender Stoffe unterworfen wird und (III) anschließend die Silylalkylester von phosphorhaltigen Verbindungen gewonnen werden, wobei R eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Gruppe  $R'X$  oder eine Siloxygruppe, X Chlor, Brom oder Iod, m eine positive ganze Zahl, n 0 oder eine positive ganze Zahl, Me die Methylgruppe,  $R'$  eine zweiwertige Alkyl- oder Aralkylgruppe,  $R''$  eine Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Halogenbenzylgruppe oder die Gruppe  $OR'''$ , worin  $R'''$  für Methyl oder Phenyl steht, bedeuten.

Diese besonderen katalytischen Umstände ermöglichen die Herstellung von Silylalkylphosphorsäureestern, die auch hydrolysierbare Gruppen an den Siliciumatomen tragen. Deshalb kommt der Erfindung besondere Bedeutung zu. Es ist besonders darauf hinzuweisen, daß das einzige kritische Merkmal der Amin- oder

Phosphinkatalysatoren darin besteht, daß sie zur Bildung einer Oniumverbindung fähig sein müssen. Soweit festgestellt werden konnte, besteht kein Unterschied zwischen vorher hergestellten Oniumverbindungen und solchen, die in situ in dem Reaktionsgemisch gebildet werden.

Es wird angenommen, daß die Reaktionsteilnehmer mit den Katalysatoren Oniumsalze bilden, die sich zu Silylalkylestern und organischen Halogeniden unter Rückbildung des Katalysators zersetzen. Durch die Entfernung der organischen Halogenide durch Verdampfen läuft die gewünschte Umsetzung vollständig ab.

Zu Beispielen für bei dem erfindungsgemäßen Verfahren brauchbaren Aminkatalysatoren gehören tertiäre Amine, wie Triethylamin, Triethanolamin und Tributylamin. Wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren primäre oder sekundäre Amine verwendet werden, dann müssen sie von der Art sein, die sich genauso wie die tertiären Amine verhält, d.h. in dem Reaktionsgemisch reagieren sie mit den Alkyl- oder Aralkylchloriden unter Bildung von quaternären Salzen.

Zu Beispielen für Phosphinkatalysatoren gehören Tributylphosphin und Dibutylmonomethylphosphin.

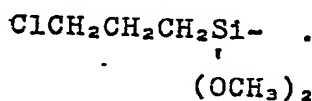
Die erfindungsgemäße Umsetzung wird in manchen Fällen durch den Zusatz anderer Stoffe gefördert, die sich günstig auf die Umsetzung auswirken, z.B. durch die Verwendung einer kleinen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit Tributylphosphin.

Die für diese Umsetzung erforderliche Katalysatormenge hängt von den verwendeten Reaktionsteilnehmern ab. Im allgemeinen werden 0,1 bis 3,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsteilnehmer verwendet.

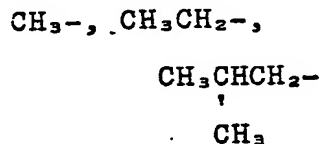


Die Silane (i) der allgemeinen Formel  $R_3SiR'X$  sind im Handel ohne weiteres zugänglich, weshalb eine Beschreibung ihrer Herstellung unnötig ist.

In diesen Silanen bedeutet R eine Alkyl- oder Arylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Siloxygruppe oder eine Gruppe  $R'X$ , die direkt an ein Siliciumatom gebunden sind. Die Silane müssen wenigstens eine an das Siliciumatom gebundene Gruppe  $R'X$  aufweisen. Die Gruppen R können untereinander gleich, z.B.  $(CH_3O)_3$ -Gruppen oder wie oben angegeben, voneinander verschiedene Gruppen sein, z.B. wie folgt



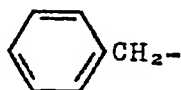
Beispiele für Alkylgruppen sind solche mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie



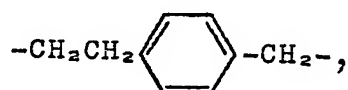
und  $CH_3(CH_2)_3$ . Zu Beispielen für Arylgruppen gehören die Gruppe  $C_6H_5$  und  $C_6H_4CH_2$ . Zu Beispielen für Alkoxygruppen gehören  $CH_3O$ ,  $CH_3CH_2O$  und  $CH_3(CH_2)_3O$ . Zu Beispielen für Siloxygruppen gehören  $Me_3SiO$ ,  $ClCH_2Me_2SiO$  und  $\emptyset Me_2SiO$ .

$R'$  ist eine zweiwertige Alkyl- oder Aralkylgruppe und stellt eine überbrückende Gruppe zwischen dem Siliciumatom und der Gruppe X dar. Im allgemeinen ist es bevorzugt, daß eine solche Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält. Die Gruppe  $R'$

kann beispielsweise eine Alkylengruppe, wie Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen sein. Sie kann eine Aralkylengruppe, wie



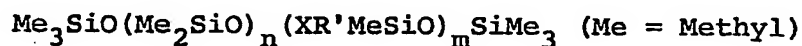
oder



sein. Derzeit erscheint der Art dieser überbrückenden Gruppe keinerlei ausschlaggebende Bedeutung zuzukommen, solange sie 10 oder weniger Kohlenstoffatome enthält und sich das Halogen in einer primären oder sekundären aliphatischen Stellung befindet.

X steht für ein Halogenatom das Chlor, Brom oder Iod sein kann. Vorzugsweise ist X Chlor oder Brom, weil die entsprechenden Iodverbindungen im Handel nicht ohne weiteres erhältlich sind.

Die Methylpolysiloxane (ii) der allgemeinen Formel

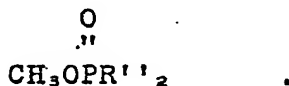


sind gleichfalls im Handel erhältlich, weshalb ihre Herstellung hier nicht beschrieben werden braucht. Es genügt anzugeben, daß solche Siloxane einfach durch Hydrolyse der entsprechenden Chlor- oder Alkoxysilane zugänglich sind. Für die erfindungsgemäßen Zwecke müssen solche Siloxane wenigstens eine (XR'MeSiO)-Einheit aufweisen. Auf den Wert von n kommt es nicht an, er soll jedoch ausreichend niedrig sein, damit sich das Material aufgrund seiner ausreichend niedrigen Viskosität leicht handhaben läßt. m hat wenigstens den Wert 1 und kann einen so hohen Wert

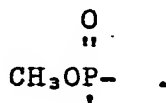
wie 40 bis 50 haben. Für die erfindungsgemäßen Zwecke ist es jedoch bevorzugt, daß m nicht größer als etwa 12 ist. R' hat in dieser Formel die gleiche Bedeutung wie R' in dem oben angegebenen Silan (i).

Die Oligomeren (iii) der allgemeinen Formel  $(XR'Me_2Si)_2O(Me_2SiO)_n$  können in an sich bekannter Weise durch gleichzeitige Hydrolyse der entsprechenden Chlor- oder Alkoxysilane leicht erhalten werden. Wie aus der Formel ersichtlich, sind diese linear und von niedrigem Molekulargewicht. Der Wert von n in dieser Formel ist im allgemeinen nicht größer als 10. Die Bedeutung von R' in dieser Formel ist die gleiche wie für das oben genannte R'.

Die Phosphorverbindungen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren den anderen Reaktionsteilnehmer bilden, sind die Methylester der Formel

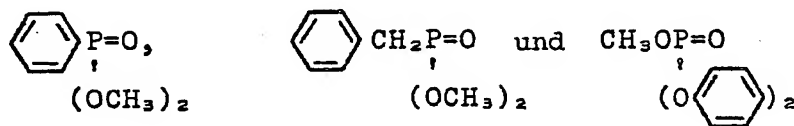
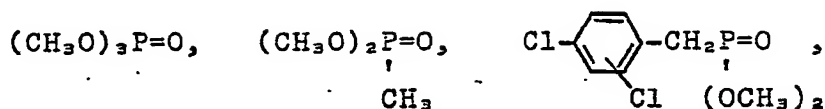


Wie aus dieser Formel ersichtlich, muß wenigstens eine Methoxygruppe an Phosphor vorliegen, d.h.

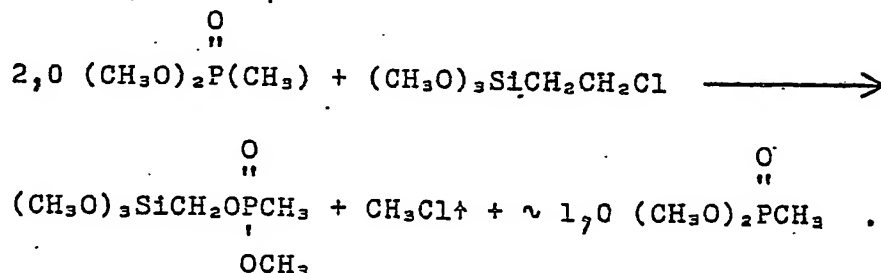


Diese Methylester sind ohne weiteres im Handel erhältlich, und die im Rahmen der Erfindung bevorzugten sind solche, in deren Formel R'' eine Methyl-, Phenyl-, Benzyl- oder Halogenbenzylgruppe oder die Gruppe -OR''' bedeutet, worin R''' für eine Methyl- oder Phenylgruppe steht.

Einzelne Beispiele für solche Verbindungen werden im folgenden aufgeführt

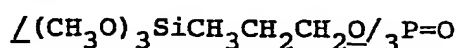


Das Verhältnis der Reaktionsteilnehmer, d.h. das Verhältnis von (i), (ii) oder (iii) zu der Phosphorverbindung, hängt von dem Verwendungszweck der Stoffe ab. Im allgemeinen wird ein stöchiometrisches Verhältnis zuzüglich bis zu 100 % der reaktiven Stoffe verwendet. Wenn beispielsweise der Stoff für einen Zweck verwendet werden soll, wofür der Monosilylalkylester einer Dimethoxy- oder Trimethoxyphosphorverbindung erwünscht ist, dann sollte der phosphorhaltige Ester in einem verhältnismäßig großen Überschuß zugegen sein, um die Bildung von Di- oder Trisilylalkylphosphorestern herabzudrücken, z.B.

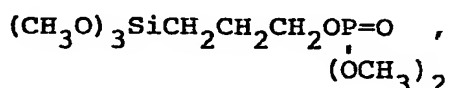


In manchen Fällen können große Überschüsse des anderen Reaktionsteilnehmers erforderlich sein.

Wenn beispielsweise



anstelle von



hergestellt werden soll, dann muß dies stöchiometrisch berücksichtigt werden.

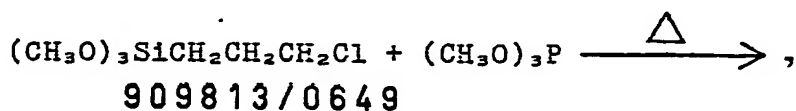
Im erstgenannten Fall sind wenigstens 3 Mol  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  für die Umsetzung mit 1 Mol  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  erforderlich, während in dem zweiten Fall nur 1 Mol  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  je Mol  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$  benötigt wird.

Im allgemeinen ist für die Umsetzung ein Lösungsmittel nicht erforderlich, doch wird angenommen, daß kleine Mengen Lösungsmittel ohne nachteilige Wirkung eingesetzt werden können.

Die Reaktion hängt von der Verwendung bestimmter Amine oder Phosphine als Katalysatoren ab. Diese Katalysatoren müssen zur Bildung von Oniumverbindungen mit den Reaktionsteilnehmern fähig sein.

Unter "Onium" ist im Rahmen dieser Erfindung zu verstehen, daß die Amine und Phosphine Ionen mit einer positiven Ladung, z.B. Phosphonium- und Ammoniumionen, bilden können müssen.

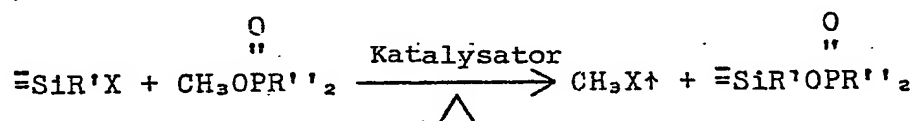
Das erfindungsgemäße Verfahren ist von der Arbusov-Reaktion zu unterscheiden, wobei Chloralkylsiliciumverbindungen lediglich mit Methylphosphitestern, z.B.



in Abwesenheit eines Katalysators erwärmt werden. (Cotton und Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 2. Aufl. S. 512).

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird in der Weise durchgeführt, daß einer der Reaktionsteilnehmer (i), (ii) oder (iii) mit der Phosphorverbindung in Gegenwart des Amin- oder Phosphinkatalysators in Berührung gebracht und erwärmt wird. Das Erwärmen dient zur Unterstützung der Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten organischen Halogenids.

Es wird angenommen, daß die Umsetzung allgemein folgendermaßen dargestellt werden kann



Die Temperatur, bei welcher die Umsetzung durchgeführt wird, ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung und hängt hauptsächlich vom Siedepunkt des als Nebenprodukt gebildeten  $\text{CH}_3\text{X}$  ab. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 100 und 300 °C. Die für die Umsetzung erforderliche Zeit hängt von der zur Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten  $\text{CH}_3\text{X}$  benötigten Zeit ab und liegt im allgemeinen zwischen 20 Minuten und mehreren Stunden, je nach Umfang des Ansatzes und den verwendeten Reaktionsteilnehmern.

Wenn das gesamte als Nebenprodukt gebildete  $\text{CH}_3\text{X}$  entfernt und die Umsetzung praktisch vollständig ist, wird das Reaktionsgemisch, vorzugsweise bei vermindertem Druck von überschüssigen Reaktionsteilnehmern und anderen niedrig siedenden Stoffen befreit.

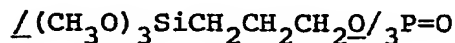
Zu diesem Zeitpunkt kann das Produkt verwendet oder durch Destillation weiter gereinigt werden.

Die Produkte sind klare, nahezu farblose Flüssigkeiten, die im allgemeinen keiner Filtration bedürfen. Sie eignen sich als Gleitmittel auf Metallen und Textilien und als entflammungshemmende Zusätze.

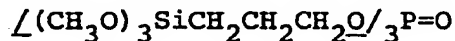
Die Erfindung wird durch folgende Beispiele weiter erläutert. Ø bedeutet Phenyl, Me bedeutet die Methylgruppe und Et die Ethylgruppe.

#### Monomere Silylalkylphosphate

##### B e i s p i e l 1



Eine Mischung aus 14,2 g (0,1 Mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ , 100 g (0,5 Mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und 2 g  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$  (Amin-Katalysator) wird in 30 Minuten von 148 auf 198 °C erwärmt, wobei eine Gasentwicklung von 7,5 l gemessen wird (hauptsächlich  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , massenspektroskopische Analyse). Nach einer Destillation bei 150 °C und 1 mm werden 60 g rohes



gewonnen.

Das rohe Produkt wird über 0,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  destilliert, wodurch 46 g Substanz vom Kp. 200-220 °C (1 mm) erhalten werden.

$n_D^{25}$  1,157,  $n_D^{25}$  1,4345, Analyse 13,5 % Si und 6,1 % P (Theorie für  $\angle(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}/_3\text{P}=\text{O}$  14,4 % Si, 5,31 % P.

Im Gegensatz zu diesem Phosphatester ergibt die Herstellung eines vergleichbaren Silylalkylphosphonats nach der Arbusov-Reaktion aus  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \xrightarrow{\Delta} (\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}=\text{O}(\text{OCH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$  ein Rohprodukt, das sich während der Herstellung und eines Destillationsversuches zersetzt und in starkem Maße umlagert, so daß ein reines Produkt nicht isoliert werden kann.

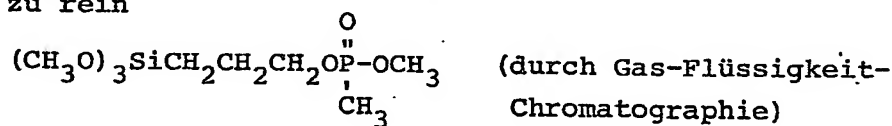
## Beispiel 2

### Monomere Silylalkylphosphonate

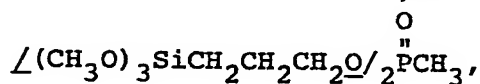
Eine Mischung aus 400 g (2 Mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und 250 g (2 Mol)  $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$  mit 2 g Benzyldimethylaminkatalysator wird in 1 Stunde von 100 auf 182 °C erwärmt, wobei eine Gasentwicklung von 45 l gemessen wird (hauptsächlich  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , massenspektroskopische Analyse).

Das Rohprodukt wird über 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  destilliert, wodurch 200 g niedrig siedende Stoffe (hauptsächlich nichtumgesetzte Ausgangsmaterialien)

I. 225 g, Kp. 110 - 150 °C,  $d^{25}_4$  1,1400,  $n^{25}_D$  1,4298 nahezu rein



II. 205 g, Kp. 150 - 220 °C, vorwiegend

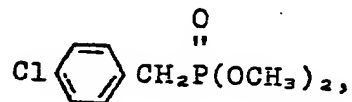


enthält etwas I, und 15 g Rückstand, erhalten werden.

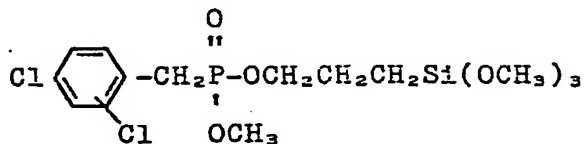


B e i s p i e l 3

Eine Mischung aus 134,5 g (0,5 Mol)



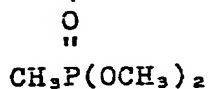
und 100 g (0,5 Mol)  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  mit 2 g Benzyldimethylamin als Katalysator wird in 6 Stunden von 135 auf 200 °C erwärmt, wobei 14,1 l entwickeltes Gas gemessen werden. Der Rückstand ist ein klares Öl,  $n_D^{25}$  1,5067, dessen magnetische Kernresonanz mit der Struktur



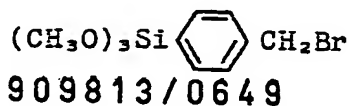
übereinstimmt und das eine geringe Menge einer aromatischen Verunreinigung enthält.

B e i s p i e l 4

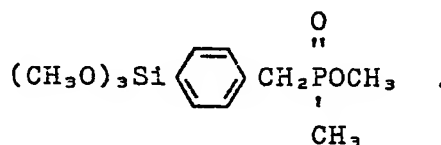
Eine Mischung aus 12,4 g (0,1 Mol),



29,1 g



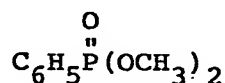
und 1 g Benzyldimethylamin wird in 30 Minuten von 125 auf 175 °C erwärmt, wobei 2,2 l Gas aufgefangen werden, das aufgrund seiner infrarotspektroskopischen Analyse zu über 90 % aus CH<sub>3</sub>Br besteht und 1,7 Molprozent CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> und 5,7 Molprozent CH<sub>3</sub>OH enthält. Der Rückstand ist folgende Verbindung:



#### Beispiel 5

##### Polymere mit Silylalkylphosphonaten in der Polymerkette

Eine Mischung aus 46,2 g (0,2 Mol)  $\text{[ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si]/}_2\text{O}$  und 38 g (0,2 Mol)

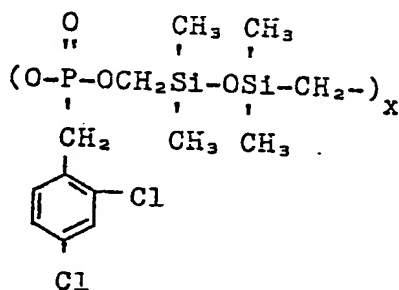


mit 0,2 g Benzyldimethylamin und 0,1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird in 22 Minuten von 175 auf 300 °C erwärmt, wobei 9,3 l entwickeltes Gas gemessen werden. Durch Entfernung der flüchtigen Stoffe des Rückstands bei 150 °C und 1 mm Hg werden 65 g einer klaren bernsteinfarbenen viskosen Flüssigkeit erhalten.

Filterpapier wird in eine 10-prozentige Toluollösung des Produkts getaucht und zur Entfernung des Toluols getrocknet. Die Aufnahme liegt bei 60 % des Gewichts des Papiers. Das behandelte Papier kann mit einer Flamme nur mit Schwierigkeiten entzündet werden, und das Feuer erlischt, sobald das Papier aus der Flamme herausgenommen wird.

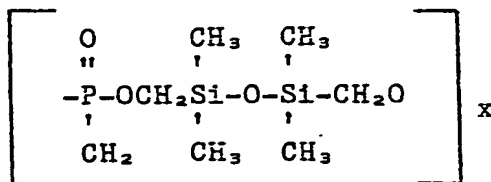
B e i s p i e l 6

60 g (0,2 Mol)  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$  und 46 g (0,2 Mol)  $[\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$  werden mit 1 g Benzyldimethylamin vermischt und unter Entwicklung von 6,1 l  $\text{CH}_3\text{Cl}$  auf 250 °C erwärmt. Es werden 70 g einer viskosen öligen Flüssigkeit erhalten die folgende Struktur aufweist:



B e i s p i e l 7

Eine Mischung aus 85 g (0,42 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2$ , 85 g (0,74 Mol)  $[\text{ClCH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ , 1 g Tributylphosphin und 0,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird bis zur Entwicklung von 19 l Gas auf 300 °C erwärmt. Der Rückstand wird bei einem Druck von 1 mm Hg bei 150 °C von flüchtigen Stoffen befreit, und es wird eine klare viskose Flüssigkeit erhalten, deren Analyse folgende Werte liefert: O % Cl, 10,1 % P und 15,7 % Si.  
Theorie für



909813/0649

9,4 % P und 16,9 % Si. Bei einem 4-Kugelgleitfähigkeitstest auf Stahl hält die obengenannte Flüssigkeit bei 75 °C eine Belastung von 4 kg auf einem 0,25 mm Fleck auf den Lagern aus.

#### B e i s p i e l 8

##### Polysiloxane mit Silylalkylphosphonat- oder -phosphat-Gruppen

Eine Mischung aus 100 g (0,352 Äquivalente SiH) Siloxanflüssigkeit der Zusammensetzung  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{Me}_2\text{SiO})_7(\text{MeHSiO})_3$ , 60 g Vinylbenzylchlorid (40 % para- und 60 % meta-Isomeres) und 15 Tropfen einer 1-prozentigen Pt-Lösung (als Chlorplatinsäure in Isopropanol) wird bei 100 °C hergestellt. Nach einer schwachen exothermen Reaktion verbleibt kein Si-H in der Mischung. Das Produkt wird bei einem Druck von 1 mm Hg bei 150 °C von flüchtigen Stoffen befreit, mit 124 g (1 Mol)  $\text{CH}_3\text{P}(\text{OCH}_3)_2$  und 1 g Benzyldimethylamin vermischt,

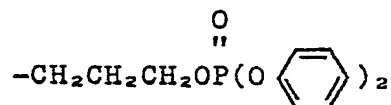
O

und es wird in 7 Stunden von 150 auf 180 °C erwärmt, wobei 7,7 l entwickeltes Gas gemessen werden. Der Rückstand wird bei 1 mm Hg und 150 °C eingeengt, und es werden 200 g einer klaren Flüssigkeit erhalten,  $d_{25}^{25} 1,23$ , Viskosität bei 25 °C 10 000 cSt. Diese Flüssigkeit eignet sich als Textilgleitmittel mit verbesserter Feuerhemmwirkung im Vergleich zu einem Poly(dimethylsiloxan).

#### B e i s p i e l 9

Das Produkt aus 100 g Siloxanflüssigkeit (0,352 Äquivalente SiH) und 60 g Vinylbenzylchlorid wird mit 132 g Methyldiphenylphosphat (0,5 Mol) und 1 g Benzyldimethylamin in 4 Stunden von 160 auf 220 °C erwärmt, wobei 6 l entwickeltes Gas gemessen werden.

Der Rückstand ist eine klare bernsteinfarbene viskose Flüssigkeit,  $d^{25^\circ}$  1,075, Viskosität 47 cSt bei Zimmertemperatur, die aus einem Polysiloxan mit an der Kette angeordneten Gruppen der Formel

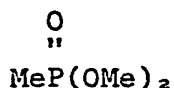


besteht und überlegene feuerhemmende Eigenschaften hat.

#### B e i s p i e l 10

Hierbei handelt es sich um ein Vergleichsbeispiel, in dem das Verhältnis der Umsetzungsgrade von Alkylhalogeniden gegenüber Halogenalkylsilanen gezeigt wird.

n-Dodecylchlorid (1-Chlor-n-dodecan) wird mit  $(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  bezüglich des Reaktionsvermögens mit



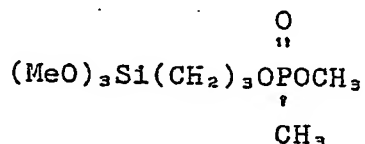
in Gegenwart von Benzoldimethylamin als Katalysator verglichen. Das in jedem Fall als Nebenprodukt gebildete entwickelte Gas wird als Maß der stattgefundenen Umsetzung bestimmt. Es werden die in den Tabellen I und II angegebenen Verbindungen hergestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OMe})_3$  mit phosphorhaltigen Methylester sehr viel rascher und vollständiger reagiert als ein n-Alkylchlorid mit vergleichbarem Molekulargewicht und Siedepunkt.

# B e i s p i e l 11

Das Produkt von Beispiel 2 (I) wird mit anderen funktionellen Siloxanen hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Grenzsauerstoffindex (LOI) auf kardierter Satinbaumwolle verglichen. LOI ist ein Test, bei welchem die Sauerstoffmenge bestimmt wird, die für die Verbrennung erforderlich ist. Je geringer der LOI desto leichter entflammbar ist der Stoff, d.h. je geringer der LOI ist, desto geringer ist der O<sub>2</sub>-Bedarf des Verbrennungsvorgangs (ASTM D-2863).

Es ist ohne weiteres zu erkennen, daß die Verbindung



ein Flammhemmvermögen hat, das stärker ist als das aller anderen aufgeführten Stoffe.

T a b e l l e I

n - C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Cl MG = 205	(MeO) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl MG = 200
20,5 g	20 g
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{MeP(OMe)}_2 \end{array}$	25 g
Benzyl-NMe <sub>2</sub>	0,4 g

Tabelle II

$(\text{MeO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$		
Temp. °C	Gas	
135	0	
152	0,22 l	
170	1,2 l	
200	Ende	

$n - \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$		
Temp. °C	Gas	
165	0	
178	0,22 l	
192	1,2 l	
190-195 Rückfluß	Ende	

> 1 Stde.

20 Min.

909813/0649

ORIGINAL INSPECTED



T a b e l l e   III

Die Wirkung verschiedener Siliconausrüstungen auf den O.I. von kardierter Satinbaumwolle

8,5 oz. (241 g)

Der an Baumwolle gemessene Blind-LOI beträgt 0,175

LOI bei verschiedenen aufgebrauchten Mengen

<u>Ausrüstung</u>	<u>0,5 %</u>	<u>1,0 %</u>	<u>2,5 %</u>	<u>5,0 %</u>	<u>10,0 %</u>	<u>20,0 %</u>
-------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	---------------	---------------

Dimethyl/Methyl-  
hydrogen-copolymer

	0,174	0,175	0,179	0,180	0,182	0,188
--	-------	-------	-------	-------	-------	-------

HO (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub> OH

	---	0,176	0,175	0,175	0,177	0,184
--	-----	-------	-------	-------	-------	-------

MeSiO<sub>3/2</sub> Gel

	---	0,174	---	0,184	---	0,189
--	-----	-------	-----	-------	-----	-------

Me<sub>3</sub>SiO (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>x</sub> SiMe<sub>3</sub>  
60 000 cSt.

	---	---	0,180	---	---	---
--	-----	-----	-------	-----	-----	-----

Phenylmethyl-  
polysiloxan

	---	---	---	0,178	0,179	0,183
--	-----	-----	-----	-------	-------	-------

carboxyfunktionelles  
Polydimethylsiloxan

	---	---	0,178	0,181	0,183	0,183
--	-----	-----	-------	-------	-------	-------

- 24 -

2812402

- 22 -

T a b e l l e    IV

Die Wirkung verschiedener Siliconausrüstungen auf den O.I. von kardierter Satinbaumwolle

8,5 oz. (241 g)

Der an Baumwolle gemessene Blind-LOI beträgt 0,175

LOI bei verschiedenen aufgebrauchten Mengen

<u>Ausrüstung</u>	<u>0,5 %</u>	<u>1,0 %</u>	<u>2,5 %</u>	<u>5,0 %</u>	<u>10,0 %</u>	<u>20,0 %</u>	<u>25,0 %</u>
aminofunktionelles Polydimethylsiloxan	---	---	---	0,189	0,192	---	---
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OPOCH}_3 \\ \mid \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,183*	0,184	0,187	0,193	0,207	0,233	0,246

\*extrapoliert

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**